

2. Показано, что при взаимодействии происходит перегруппировка соединений трехвалентного фосфора с образованием целлюлозных производных пятивалентного фосфора.

Научно-исследовательский институт
химии и технологии
хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию
19 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. T. C. Myers, S. Preiss, E. V. Jensen, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 4172, 1954.
2. У. М. Муратова, А. Юдашев, Высокомолек. соед., **B10**, 594, 1968.
3. R. T. O'Connell, E. F. Durgé, E. R. Mc Call, Analyt. Chem., **29**, 988, 1957.
4. Р. Г. Жбанков, Н. И. Гарбуз, Г. О. Радченко, А. С. Волкова, Н. Г. Калинина, Ж. прикл. спектроскопии, **1**, 75, 1964.
5. C. I. Meugrick, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., 1950, 226.
6. L. J. Bellamy, L. Beechler, J. Chem. Soc., 1952, 475.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
8. L. W. Daasch, D. C. Smith, Analyt. Chem., **23**, 853, 1951.
9. В. П. Комар, Р. Г. Жбанков, К. П. Хомяков, О. А. Завада, А. Д. Вирник, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., **A10**, 1164, 1968.
10. Н. И. Гарбуз, Р. Г. Жбанков, Д. А. Предводителев, Э. Е. Нифантьев, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., **8**, 613, 1966.
11. Е. М. Попов, М. И. Кабачник, Л. С. Маяниц, Успехи химии, **7**, 847, 1961.
12. Д. А. Предводителев, Э. Е. Нифантьев, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., **7**, 791, 1965.
13. М. В. Андросова, Диссертация, 1967.
14. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.

УДК 66.095.26:678.744-13

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА К ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИМ ПОЛИМЕРАМ

С. Г. Никитина, М. Э. Розенберг, С. Г. Любецкий

В последнее время большое внимание уделяется процессам инициирования привитой полимеризации к гидроксилсодержащим полимерам с участием ионов металлов переменной валентности.

В работах [1—3] показано, что сульфат трехвалентного марганца в присутствии серной кислоты может быть использован для инициирования привитой полимеризации некоторых винильных мономеров к гидроксилсодержащим полимерам, таким как целлюлоза и поливиниловый спирт. Отмечается, что указанная система наиболее пригодна для полимеризации акриловых мономеров. Неактивность винилацетата в данных условиях авторы объясняют его малой реакционной способностью [1]. Однако в этих работах в качестве компонента инициирующей системы используется серная кислота, присутствие которой в реакционной смеси несомненно вызывает гидролиз винилацетата. Образующийся ацетальдегид выступает в роли активного переносчика цепи и препятствует прививке винилацетата к полимеру.

В настоящей работе были получены данные, показывающие, что винилацетат (ВА) способен активно участвовать в реакции привитой полимеризации в присутствии окислительно-восстановительной системы: триацетат марганца (ТАМ) — поливиниловый спирт (ПВС).

Для создания необходимого pH использовали уксусную кислоту, являющуюся хорошим растворителем для ТАМ и не вызывающую гидролиз винилацетата.

Экспериментальная часть

Для реакции привитой полимеризации применяли высушенный и дважды перегнанный ВА с т. кип. $72 \pm 0,2^\circ$, не содержащий ацетальдегида по данным хроматографического анализа. ПВС с молекулярным весом 45 000 не содержал ацетат натрия, содержание 1,2-гликолевых групп в ПВС составляло 1,6%, содержание ацетатных групп — 2%.

Ацетат трехвалентного марганца был получен окислением диацетата марганца перманганатом калия в уксусной кислоте по известной методике [4] и содержал 97% ТАМ.

К 100 мл водного раствора, содержащего 1,1 моль/л ПВС, добавляли заданное количество ВА и после термостатирования смеси в атмосфере инертного газа (аргона) вводили ТАМ, растворенный в 5 мл уксусной кислоты.

По завершении полимеризации реакционную смесь (в виде водной дисперсии) выливали в избыток ацетона; при этом основная часть гомополимера ВА оставалась в растворе. Выпавший в осадок продукт для окончательной очистки от примеси поливинилацетата (ПВА) экстрагировали ацетоном в аппарате Сокслета в течение 40 час., после чего сушили до постоянного веса и анализировали на содержание ацетатных групп по известной методике [5] омылением водным раствором едкого натра.

Полученный полимер, пера растворимый в воде, спирте и ацетоне, но растворимый в смеси спирта с водой, содержал до 30% ацетатных групп, что однозначно доказывает образование привитого сополимера ВА и ПВС. Экспериментальные данные и зависимость выхода привитого сополимера от концентрации винилацетата приведены ниже (ПВС 5 г, 40° , ТАМ = $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, продолжительность реакции 2 часа).

Навеска винилацетата, г	2,15	3,1	4,3	6,5	8,6	12,9
Выход привитого сополимера, г	5,94	6,28	6,75	7,23	7,23	6,41

Эффективность прививки, т. е. отношение веса привитого ВА к весу всего заполимеризовавшегося ВА, рассчитывали на основании экспериментальных данных об общем количестве прореагированного ВА и содержания привитого мономера в сополимере.

Концентрацию мономера в реакционной смеси определяли методом бромирования ВА бромом в ледяной уксусной кислоте по известной методике [5].

Конверсия ВА (в расчете на выход гомополимера и привитого сополимера) составляла 70—90% при продолжительности процесса 2 часа.

Результаты и их обсуждение

Изучено влияние концентрации мономера, ТАМ и температуры реакции на эффективность прививки и скорость полимеризации.

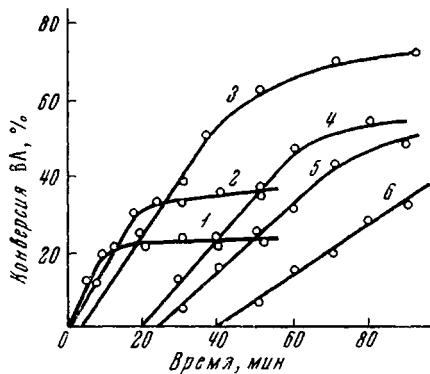


Рис. 1. Влияние концентрации ТАМ на привитую полимеризацию ВА к ПВС:

[VA] = 0,5 моль/л; [ПВС] = 1,1 моль/л, 40° ; [ТАМ] (моль/л): 1 — $0,25 \cdot 10^{-3}$; 2 — $0,50 \cdot 10^{-3}$; 3 — $1 \cdot 10^{-3}$; 4 — $3 \cdot 10^{-3}$; 5 — $6 \cdot 10^{-3}$; 6 — $1 \cdot 10^{-2}$

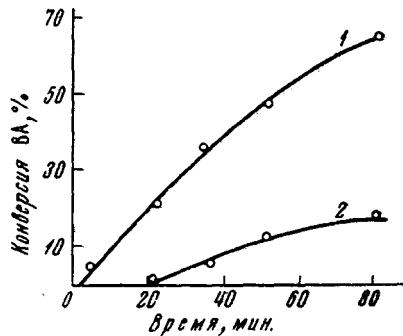


Рис. 2. Полимеризация ВА в уксусной кислоте:

[VA] = 5,5, [ДАК] = $3 \cdot 10^{-3}$, [ТАМ] = $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 65° ; без добавления ТАМ; 2 — в присутствии ТАМ

Результаты опытов по изучению зависимости общей скорости полимеризации от концентрации ТАМ при постоянной концентрации мономера (рис. 1) указывают на то, что при концентрации соли выше $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

значительно увеличивается индукционный период. При этом скорость полимеризации меняется незначительно.

Можно полагать, что это явление объясняется двойкой ролью ТАМ в процессе полимеризации. Зонисом [6] показано, что наиболее активно ТАМ взаимодействует с α -гликолевыми группами.

В описанных нами опытах концентрация ТАМ изменялась от эквивалентной концентрации α -гликолевых групп ПВС до величины, на два

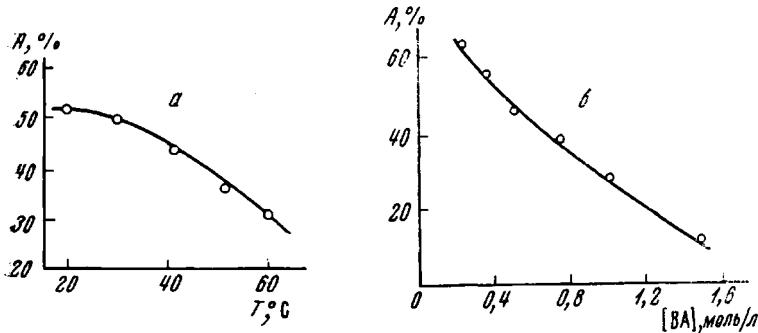


Рис. 3. Зависимость эффективности прививки (A):

a — от температуры, $[PVC] = 1,1$, $[BA] = 0,5$, $[TAM] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; длительность полимеризации 2 часа; b — от концентрации мономера, $[PVC] = 1,1$, $[TAM] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 40° ; длительность полимеризации 2 часа

порядка превышающей последнюю. При концентрациях, близких к эквивалентной (рис. 1, кривые 1, 2), индукционный период практически отсутствует. Повышение концентрации ТАМ ведет к появлению индукционного периода, длительность которого находится в прямой зависимости от избытка соли марганца.

Способность ТАМ ингибировать процесс полимеризации была подтверждена прямыми опытами путем изучения кинетики полимеризации ВА в среде уксусной кислоты под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). Как видно из рис. 2, введение в реакционную смесь ТАМ приводит к появлению индукционного периода и уменьшению общей скорости полимеризации. Подобное явление наблюдалось Хиропши и Сциши [7] при полимеризации акриламида в присутствии иона Ce^{4+} .

Ингибирование полимеризации авторы объясняли образованием устойчивых комплексов иона металла с растущим макрорадикалом.

Большая роль реакции передачи цепи при полимеризации ВА подтверждается зависимостью эффективности прививки от температуры реакции и концентрации мономера (рис. 3).

Выводы

Установлена возможность привитой полимеризации винилацетата к поливиниловому спирту с применением триацетата марганца в качестве одного из компонентов инициирующей системы.

Ион марганца (III), наряду с инициированием привитой полимеризации, способен ингибировать процесс полимеризации винилацетата.

Научно-исследовательский институт
полимерационных пластмасс

Поступила в редакцию
23 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. R. T. Tampru, V. B. Chiplakatti, J. Polymer Sci., A3, 4289, 1965.
2. D. Namasivaya, B. K. Pathai, R. T. Tampru, Makromolek. Chem., 105, 144, 1967.

3. Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Авт. свид. СССР, 159657, 1964.
4. Т. Нристенсен, J. prakt. Chem., 2, 28, 14, 1883.
5. В. А. Баландина, Б. Д. Гурвиц, М. Л. Клещева, В. А. Никитина и др., Анализ полимеризационных пластмасс, изд-во «Химия», 1967.
6. С. А. Зонис, Труды Ленинградского технологического ин-та, т. 15, вып. 13, 1947, стр. 23.
7. N. Hiroshi, M. Scishi, Makromolek. Chem., 97, 209, 1966.

УДК 678.01:54:678.742

МЕХАНИЗМ ИНИЦИИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА В РАСТВОРЕ

B. B. Харитонов, П. А. Иванченко, Е. Т. Денисов

В настоящее время хорошо изучены основные кинетические закономерности начальных стадий окисления углеводородов [1]. Реакции окисления макромолекул изучены недостаточно. Интересно выяснить, в чем состоит сходство и различие в механизме окисления индивидуальных углеводородов и полимерных макромолекул аналогичного химического строения

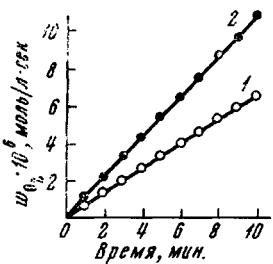


Рис. 1

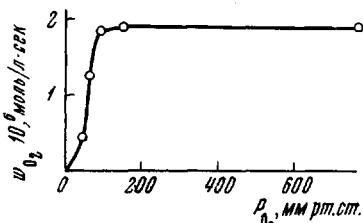


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика поглощения кислорода растворами полиэтилена (2) и *n*-декана (1) в хлорбензоле при 115°. Концентрация полиэтилена 1,4 г-экв [$\text{C}-\text{H}$] / л; *n*-декана — 8,7 г-экв [$\text{C}-\text{H}$] / л; $w_i = 3,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек

Рис. 2. Зависимость скорости окисления полиэтилена от парциального давления кислорода при 125°. $w_i = 3,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек, концентрация полиэтилена 1,4 г-экв [$\text{C}-\text{H}$] / л

в одинаковых условиях. Работа посвящена количественному исследованию реакции инициированного окисления полимера (и углеводорода) в разбавленных растворах, когда процесс окисления еще не осложнен диффузией.

В качестве объекта исследования был выбран линейный полиэтилен низкого давления с молекулярным весом $4 \cdot 10^4$. Синтез, способ очистки и определение молекулярного веса этого полимера описаны в работе [2]. Углеводородом сравнения служил *n*-декан, а растворителем — хлорбензол и 1,4-дихлорбензол. Декан и хлорбензол очищали обычным способом [3], 1,4-дихлорбензол был перекристаллизован из метанола. Перекись кумиля, дважды перекристаллизованную из этанола, использовали как инициатор. С помощью ингибитора (*α*-нафтоля) определили константу скорости распада перекиси кумиля на свободные радикалы